

⑩日本国特許庁  
公開特許公報

⑪特許出願公開  
昭52—91050

⑫Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 ⑬日本分類 庁内整理番号 ⑭公開 昭和52年(1977)8月1日  
C 08 L 11/02 25(1) B 221 6746—48  
C 08 C 1/02 25(1) A 121.1 7202—48  
C 08 K 5/19 // C A M 25(1) A 29 7438—48  
C 08 F 2/24 24(5) B 622 6970—48  
C 08 F 136/18  
C 08 F 236/18  
C 09 J 3/12

(全 8 頁)

⑮凍結及び解凍に対して安定なポリクロロプレ  
ンラテックスの製造方法

⑯特 願 昭52—4490

⑰出 願 昭52(1977)1月20日

優先権主張 ⑱1976年1月22日⑲西ドイツ国  
⑳P 2602353.0

㉑発 明 者 ハンス・ユルゲン・ペツテルカ  
ウ  
ドイツ連邦共和国ブルシャイト

・ノイエンハウス24  
㉒発 明 者 ルドルフ・ホムバツハ  
ドイツ連邦共和国ケルン80ロッ  
ゲンドルフ・ストラツセ63  
㉓出 願 人 バイエル・アクチエンゲゼルシ  
ヤフト  
ドイツ連邦共和国レーフェルク  
ーゼン(番地なし)  
㉔代 理 人 弁理士 小田島平吉  
最終頁に続く

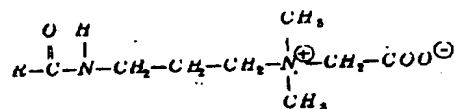
明 細 書

1 【発明の名称】

凍結及び解凍に対して安定なポリクロロ  
レンラテックスの製造方法

2 【特許請求の範囲】

1. 重合体100重量部を基準として、式

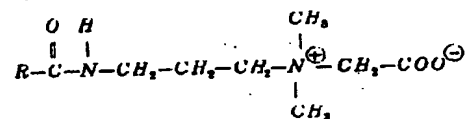


〔式中、Rは7～18個のC原子を有する飽  
和又は不飽和の分岐又は直鎖状アルキル基  
を抜くす〕

のベタイン8～10重量部を含有するポリクロ  
ロレンラテックス。

2. 凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロ  
ロレンラテックスの製造方法であつて、クロロブレンと共重  
合しうるモノマー80重量部まで適宜含有して

いてもよいクロロブレンを、モノマー100重量  
部当たり水90～180重量部を含有する水性アル  
カリ性溶液中で、不均化アビエチン酸のアルカリ  
金属塩及び/又は6～25個のC原子を有する助  
防酸のアルカリ金属塩並びに非イオン性乳化剤の  
存在下にラジカル重合させることにより成り、その  
重合体100重量部を基準として、下記式



〔式中、Rは7～18個のC原子を有する飽  
和又は不飽和の分岐又は直鎖状アルキル基  
を抜くす〕

のベタイン8～10重量部を、重合の前、重合期  
間中又は重合後に加える、ことを特徴とする方法。

3. 0～60℃の温度で重合を行なう特許請求  
の範囲第2項記載の方法。

4. 5 ~ 80℃の温度で重合を行なう特許請求の如き第3項記載の方法。

5. モノマーの50 ~ 95%を反応せしめる特許請求の如き第2 ~ 4項のいずれかに記載の方法。

6. 実施例2又は8に開示した実質的に後記した特許請求の如き第2項記載の方法。

7. 特許請求の如き第2 ~ 6項の何れかに記載の方法により製造されたものであるポリクロブレンラテックス。

8. 特許請求の如き第1又は7項記載のポリクロブレンラテックスを含有して成る接着剤。

8. [発明の詳細な説明]

本発明は、両性化合物の存在のため、凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロブレンラテックスの製造方法に関する。

ポリクロブレンラテックスは、接着剤混合物の製造用出発物質として使用するのに特に適して

ックスは、通常10℃以下に冷却される場合に高凝に粘性となりそして凍結点近くの温度でペーストになる。

凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロブレンラテックスの製造は、"Neoprene Latex"、第11及び12頁並びに111頁以下に既に記載されている。

それに記載された凍結及び解凍抵抗性接着剤ラテックスの混合物は、20重量%までのメタノールを含有する。

かかる接着剤を乾燥する場合に、溶媒のメタノールは主として周囲の大気中に逃散する。これは毒物学的理由及び工場衛生上の理由で有害である。メタノールの最大仕事場所濃度 (maximum work place concentration) は、たとえば200 ppm\*である。

\* 医学的有害工業物質の最大仕事場所濃度 (M

特開昭52-91050 (2)  
いる。かかる混合物の製造及び使用は、たとえば、

John C. Carl, E. I. Du Pont de Nemours & Co. (Inc.), Wilmington, Delaware, による本 "Neoprene Latex" 及び Journal

"Gummi, Asbest, Kunststoffe 1978", 第5-7, pages 894-898, 494-508 及び 574-582 中に記載されている。

取分野の用途、たとえば建築工業及び日曜大工 ("do-it-yourself" trade) において、ポリクロブレンラテックスをベースとする接着剤は優れた結合特性を有するのにならず凍結及び解凍の条件下に安定なままであることを必要とする。これは、水性ポリクロブレン分散液をベースとする接着剤が耐霜性であり且つ凍結 (たとえば -80℃) 及び解凍の繰り返しに対して損害をうけることなく耐え得るべきであることを意味する。特定の安定剤を含まないポリクロブレンラテ

AK値) 1974, ドイツ調査連合会の医学的有害工業物質調査委員会による報告X

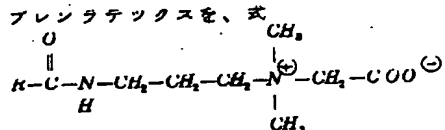
(Deutsche Forschungsgemeinschaft, 58 Bonn-Bad Godesberg 1, Kennedy-alles 40)。

凍結及び解凍に対して安定なラテックスの製造に対して、オキシエチル化合物も又文献中に推奨<sup>1)</sup>されている (Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", 4th Edition, Volume XN/1; J. Makromolekulare Stoffe" part 1, 発行者 Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1961, 474頁以下; F. Hölscher "Dispersionen synthetischer Hochpolymer" Part 1, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg-New York 1969, pp. 84, 84, 65)。

これらの非イオン性化合物、たとえば少なくとも

も10個の酸化エチレン単位を含有するアルキルフェノール、によりポリクロロブレンラテックスを耐寒性にするためには、高濃度の上記化合物を使用することが必要である。これは必ず特性に知して有害な効果を有する。

解くべきことに、凍結及び解凍に対して安定であり且つ損傷を受けることなく少なくとも8回-80℃に冷却し、次いで20℃で解凍することができ、且つ良好な接着剤特性を有するポリクロロブレンラテックスを、式



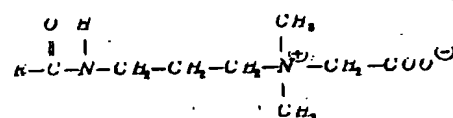
(式中、Kは7~18個のC原子を有するア

ルキル基を表わす)

の化合物の使用により得ることができる。

かくして、本発明は、凍結及び解凍の条件下に安定なポリクロロブレンラテックスの製造方法を

提供するものであり、この方法は、クロロブレンと共重合し得るモノマー80重量部まで適宜含有していてもよいクロロブレンを、モノマー100重量部当り水90~180重量部を含有する水性アルカリ性溶液中で、不均化アビエチン酸のアルカリ金属塩及び/又は6~25個のC原子を有する脂肪酸のアルカリ金属塩並びに非イオン性乳化剤の存在下にラジカル重合させることにより成り、その媒質全体、100重量部を基準として、下記式



(式中、Kは7~18個のC原子を有する飽

和又は不飽和の分岐又は直鎖状アルキル基

を表わす)

のベタインを8~10重量部、好ましくは4~8

重量部の量において使用することを特徴とする。

下記のものとは好適な飽和及び不飽和のアルキル基の例である：

対応する酸から有酸素基COOHの除去により形成された、カプリル酸、カプリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸及びステアリン酸の残基；フィッシャートロブシユ法により製造されたパラフィン、対応する酸から誘導された、 $\Delta^9$ -ノドデシレン酸、パルミトレイン酸オレイン酸、リノール酸及びリノレン酸の残基である。

上記したベタイン類は文献(ウルマン、第8版、第4巻、第884~886頁、第16巻、第788頁、第4版、第10巻、見出し"emulsions"; *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, publishers Urban and Schwarzenberg, Munich, Berlinからのすべての引用)において知られている。

本発明に従つて使用されるベタインは、通常の方法により製造された強く結晶性のラテックスに加え、てもよく又はそれらはラテックスの製造期間中不均化樹脂、媒質により脂肪酸と一緒に乳化剤として加えることができる。

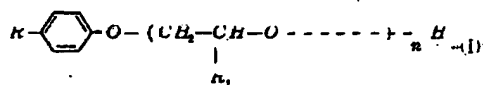
ラジカル開始剤を用いて水性アルカリ性エマルジョン中でのクロロブレンの重合は長い間知られていたことであり、そして連続法又は非連続法により行なうことができる。

クロロブレンは、80重量部までの適当なモノビニル化合物(たとえば、アクリロニトリル、 $\alpha$ -クロロアクリロニトリル、メタクリロニトリル、メタクリル酸エステル、アクリル酸エステル、ビニルピリジン、スチレン及びビニルトルエン)並びに適当なジエン化合物(たとえば、ブタジエン-(1,3)、1-クロロブタジエン-(1,3)及び2-クロロ-8-メチル-ブタジエン-(1

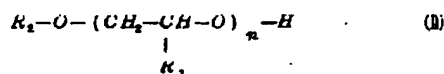
本発明に従うラテックス製造方法は、英国特許明細書第 1,094,821 号に記載された方法に基づくものであつた。

この方法において使用した不均化アビエチン酸のアルカリ金属塩は、たとえばそのナトリウム塩又はカリウム塩であることができる。不均化アビエチン酸目体及びその製造については、米国特許明細書第 2,154,628 号及び第 2,201,287 号に記載されている。それらは、たとえば、ロジンのぬき木材樹脂の不均化により得ることができる。このアルカリ金属塩はモノマー 100 重量部当り 3 ~ 6 重量部、好ましくは 3.5 ~ 4.5 重量部の量において加えることができる。

飽和及び／又は不飽和の脂肪酸のアルカリ金属塩は、たとえば、それらのナトリウム又はカリウム塩であつてもよい。下記のものは、6~25個



〔式中、Rは直鎖状及び／又は分岐状C<sub>1</sub>～  
C<sub>20</sub>アルキル基、~~フェニル基及び／又は~~  
~~フェニル基、~~フェニル基及び／又はアルキル  
基中に1～20個のC原子を有する置換基  
により1回又は2回以上アルキル置換され  
たフェニル基を要し、  
nは、水素原子又はメチル基を要し、そ  
してnは1～80の数を含む〕；



〔式中、 $R_i$  は 10 ~ 80 個の C 原子を有する直鎖状及び／又は分岐状飽和及び／又は不飽和アルキル基を我わし、そして  $R_i$  及び  $n$  は前記した意味を有する〕

のじ炭素を有する脂肪酸の例である：カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラニン酸、ベヘン酸、カプロレイン酸 (*caproic acid*)、ラウロレイン酸、オレイン酸、エライジン酸、エイコセン酸、エルカ酸、及びリノール酸。上記脂肪酸塩はモノマー 100 重量部当り 0 ~ 8 重量部、好ましくは 0.5 ~ 1.5 重量部の割合で加えることができる。

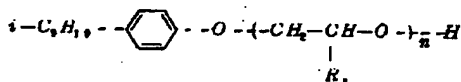
非イオン性乳化剤は、ラテックスに良好なコロイド安定性を付与する。それらは、好ましくはモノマー100部当り0.5~1.5部の量において使用される。

下記の種類の化合物が特定の例として挙げられる：

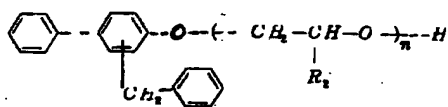
a) 下配式 (I) 及び (II)

の置換フェノール又はアルコールのエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加体。

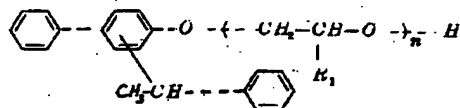
下配のものは個々の例である：



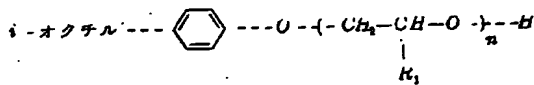
(式中  $n$  は 2 - 80 である) :



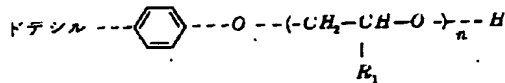
(式中  $n$  は 2 ~ 80 である) :



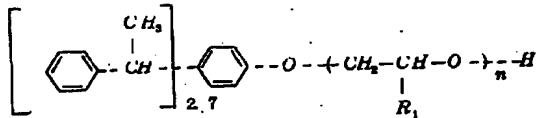
(式中  $n$  は 2 - 80 である) :



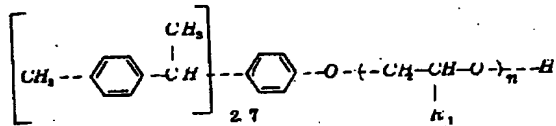
(式中  $n$  は 2 ~ 80 である) ;



(式中  $n$  は 2 ~ 80 である) ;



(式中  $n$  は 2 ~ 80 である) ;



(式中  $n$  は 2 ~ 80 である) ;

ましくは 10 より大きい pH、最も好ましくは 10 ~ 12 の pH であることを必要とする。ラテックスを高いコロイド安定性に調節するために、0.5 ~ 1.5 重量部 (モノマー 100 部を基準として) の量において、非イオン性乳化剤を使用するのが特に好適である。

モノマーは、その 50 ~ 95 部が反応するまで一般に反応させる。ラテックスの固形分は、通常、使用する水の量 (モノマー 100 重量部当り 90 ~ 180 重量部) に依存して 80 ~ 50 重量部の間に変化する。

未反応有機化合物は、たとえば 50°C 及び 20 トルの絶対圧で水蒸気蒸留により除去することができる。重合体の構造及び性質は、メルカプタン、キサントゲンジスルフィド、ヨウ化ベンジル及びヨードホルムの如き公知の変性用化合物の添加により広い範囲内で変えることができる。

他の例は、セチルアルコール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコール、デシルアルコール又はオレイルアルコールとエチレンオキシド又はプロピレンオキシドとの反応生成物であり、ここでアルキレンオキシド単位の数は各場合 2 ~ 80 である。

この方法に使用する重合開始剤は遊離基を生成する公知化合物、たとえば、過酸化水素、過硫酸の水溶性塩、有機過酸化物 (p-メンタンヒドロパーオキシド、過酸化ベンゾイル、ラウリルパーオキシド、tert-ブチルヒドロパーオキシド) であり、そして西ドイツ公告公報第 1,097,689 号に依りホルムアミジンスルフィン酸を使用するのが特に好適である。

重合は 0 ~ 60°C の温度で行なうことができ、そして好ましくは 5 ~ 80°C で行なう。

前記した乳化剤系の使用は、エマルジョンが許

本発明と実施例により更に詳しく説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

下記の実験において出発物質として使用するモノマーは、フェノチアジン約 20 ~ 50 ppm により自発重合に対して安定化されたクロロブレン、又はモノマーの対応する混合物である。

固形分は、120°C の真空乾燥用棚付乾燥器中で予め重量測定した試料から水及び他の揮発性成分を除去することにより決定する。乾燥した試料の重量を決定し、そして固形分はもとの試料の重量を基準とした百分率として与える。

実施例 1 (ベタインを加えない場合の比較例)

英国特許明細書第 1,084,821 号に記載の反応混合物と殆んど同じベースの反応混合物から、高圧に結晶性の重合体を製造した。

下記組成物のエマルジョンを酸素雰囲気中で重

合した：

クロロブレン	100重量部
n-ドデシルメルカプタン	0.15 "
脱塩水	140.00 "
不均化アビエチン酸のナトリウム塩 (固形分70重量%)	6.0 "
カセイソーダ	0.6 "
ナフタレンスルホン酸 及びホルムアルデヒド の縮合生成物のナトリ ウム塩	0.9 "
ペルオキシ二硫酸カリウム	0.1 "

ホルムアミジンスルホン酸の2%水溶液を反応混  
合物に連続的に加えて10℃で反応を行なう。

4時間後に所望の転化率75%が達成された。  
残留モノマーは20トルの圧力での水蒸気蒸留に  
より除去した。米国特許第2,405,724号に従  
うアルギン酸ナトリウムの1.5%水溶液の添加に  
よりラテックスを濃縮 (condense) した。クリー

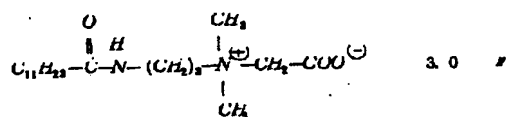
のベタイン8重量部 (単合体100部を基準とし  
て) を、激しく攪拌しながら脱塩したラテックス  
に加えた。

10%酢酸によりpH7に調節後、ラテックス  
を実施例1に記載のクリーミングにより濃縮した。

#### 実施例 8

下記組成のエマルジョンを10-15℃で窒素  
雰囲気下に実施例1に記載した通りに重合した：

脱塩水	120.0重量部
不均化アビエチン酸のナトリウム塩 (70重量%)	1.0 "
オレイン酸	1.0 "
カセイソーダ	0.8 "
下記組成のベタイン	



ミング剤の最適量は予備試験により前もって決め、

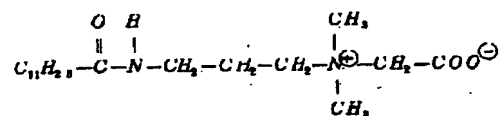
そして約30重量%の固形分を有するラテックス  
1kg当り1.5%アルギン酸塩溶液100mlである  
ことが見出された。

クリーミングの後、ラテックスは約56重量%  
の固形分を有していた。

ε-ノニルフエノールと20モルのエチレンオ  
キシドとの付加体の40%水溶液を、攪拌した  
らラテックスに加え、その結果ε-ノニルフエ  
ノールと20モルのエチレンオキシドとの付加体  
10部を単合体100部に加えた。

#### 実施例 2

水酸化ナトリウムによりpH12.5に調もつて  
調節した80%水溶液の形態における、下記式



ナフタレンスルホン酸とホ  
ルムアルデヒドとの縮合生  
成物

0.8重量部

ε-ノニルフエノールと  
10モルのエチレンオキシ  
ドとの縮合生成物

1.0 "

ペルオキシ二硫酸カリウム

0.08 "

クロロブレン

100.0 "

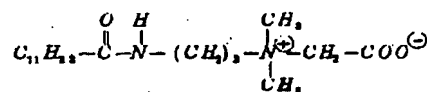
ジエチルキサンタゲンジス  
ルフイド

0.40 "

2%水性ホルムアミジンスルフィン酸溶液を活性  
化剤として使用した。それを反応混合物に連続的  
に加えた。

5時間後にモノマーの80%の転化率が達成さ  
れた。モノマーを除去することにより反応を停止  
させた。

下記のベタイン8重量部



(単位体100重部を基準として)をpH12.5の80%水溶液の形態で脱ガスしたラテックスに加えた。

#### ラテックスの試験

15μのメッシュの篩尾製の細かい篩(hair sieve)を使用して炭歯に対する試験を行なった。

与えられたラテックスは1ヶ月にわたり沈降を示さなかつた。

#### 凍結及び解凍に対する安定性

凍結及び解凍に対する安定性を決定するために、-80℃に保持した冷蔵庫にラテックスを入れた。この温度で12時間貯蔵した後、ラテックスを室温で解凍した。次いでこれを、細かいメッシュの布を篩して通過することによつて炭歯物の存在を試験した。この試験を8回繰り返した。

#### 接着性

接着性を試験するために、下記の標準配合を用

いて、実例1に記述のラテックスを一般用感圧接着剤に構成した。

ラテックス 18 1.8 重部 (固形分 55.0 重部%)

20% Emulovin-W 溶液<sup>1)</sup> 2.0 重部

5% Vultamol 溶液<sup>8)</sup> 中 8.8%

の割合に乳化された Zn-Aktiv<sup>2)</sup> 7.5 重部

Vulkanox KSM-EM<sup>4)</sup> 8.8% 6.0 重部

Dresinol 15.5<sup>5)</sup> 5.0 重部

1.0% メチルセルローズ MC

50 S<sup>6)</sup> 0 - 5.0 重部

1) Bayer AG, Leverkusen

2) Bayer AG, Leverkusen

8) BASF, Ludwigshafen

4) Bayer AG, Leverkusen

5) 二酸化ロジンエステル 40% 分散液、

Hercules Powder, Wilmington USA

6) Wolff Walserode AG, Walserode-Bomlitz

#### 感圧接着力

感圧接着力なる用語は、接着剤で被覆された二箇の材料が短時間互いに押しつけられる時に即座に起こる結合を意味する。感圧接着力は接着剤を塗布した後短時間のみに「オープンアセンブリタイム(open assembly time)」が存在する。この時間の長さを決定するために、0.2mmの隙間を形成するように歯かれたドクターワイパーを有するフィルムドローイング装置を使用して、250g/cm<sup>2</sup>の重量の木材不含有ボール紙に幅5mmのストリップを形成するように上記接着剤を塗布する。これらの接着剤被覆物を20℃及び65%相対湿度に保持されているチャンバー内に貯蔵する。接着剤フィルムの塗布後種々の間隔で、2箇のかかるストリップを、試験装置のテーブルにこの目的で設けられたくぼみ中で、接着剤フィルムを接触

させて、互いに交差するように置く。2箇のストリップの交差点に圧力スタンプが50gの重量で押し付けるようになるまで、テーブルをゆつくり、と上向きに移動させる。試験スタンプの接触円板は20mm直径を有する。圧力を正確に10秒間かける。この時間の終わりに、テーブルは自動的に降下する。感圧接着力は、接着剤の層がしつかりと互いに結合する強りは満足すべきものである。

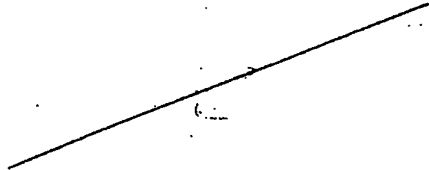
#### 剪断強度試験

剪断強度はLIN 58278に従つて試験する。この試験に対して、接着剤を未処理ブナ材の試験試料上に塗布する。80分後、二箇の試料を2cmの表面が重なるようにして重ね、次いで試料を80Kp/cm<sup>2</sup>の圧力で1分間互いにプレスする。剪断強度の決定は100mm/分のスピンドルフィード速度を使用して、引張試験機において行なう。この試験を圧力を加えた後種々の時間で行なう。

分離抵抗試験

分離抵抗試験を DIN 58274 に従つて試験した。ノラ (Nora) ゴムの祖面化試験試料 (Carl Freudenberg, Weinheim により製造された) を接着剤で被覆した。80分後、接着剤面を4分間が外線ランプ下に活性化した。70-80℃の温度に到達させた。次いで二個の試験試料を8×15cmの表面が重なるようにして重ね、この後それらを3.5 Kp/cmの圧力下に1分間互いにプレスした。

引張試験は剪断試験に取換の条件下に行なつた。

実施例1    実施例2    実施例3

凍結及び解凍下の安定性	良好	良好	良好
粘着剤の力	180	800	800分
剪断強度 (Kp/cm)			
即座	14.0	26.0	24.5
1時間	14.0	25.0	24.0
2時間	16.0	27.0	26.0
4時間	17.5	29.0	30.0
6時間	21.0	34.0	34.0
24時間	30.5	40.5	46.0
9日	34.0	50.0	55.0
粘着剤の力 (Kp/cm)			
即座	4.2	5.8	5.6
1時間	4.2	6.0	5.6
2時間	4.2	6.0	6.6
4時間	4.2	6.0	6.6
6時間	4.2	6.0	6.6
24時間	4.2	6.0	6.0
9日	3.0	5.2	6.0

## 第1頁の続き

②発明者    ハイネツ・エツサー  
               ドイツ連邦共和国ブルシャイト  
               ・アムユング・ホルツカンフ7  
 同            ビルフリート・ケラー  
               ドイツ連邦共和国ドルマゲン・  
               モルトケストラツセ9